

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. Januar 2001 (11.01.2001)

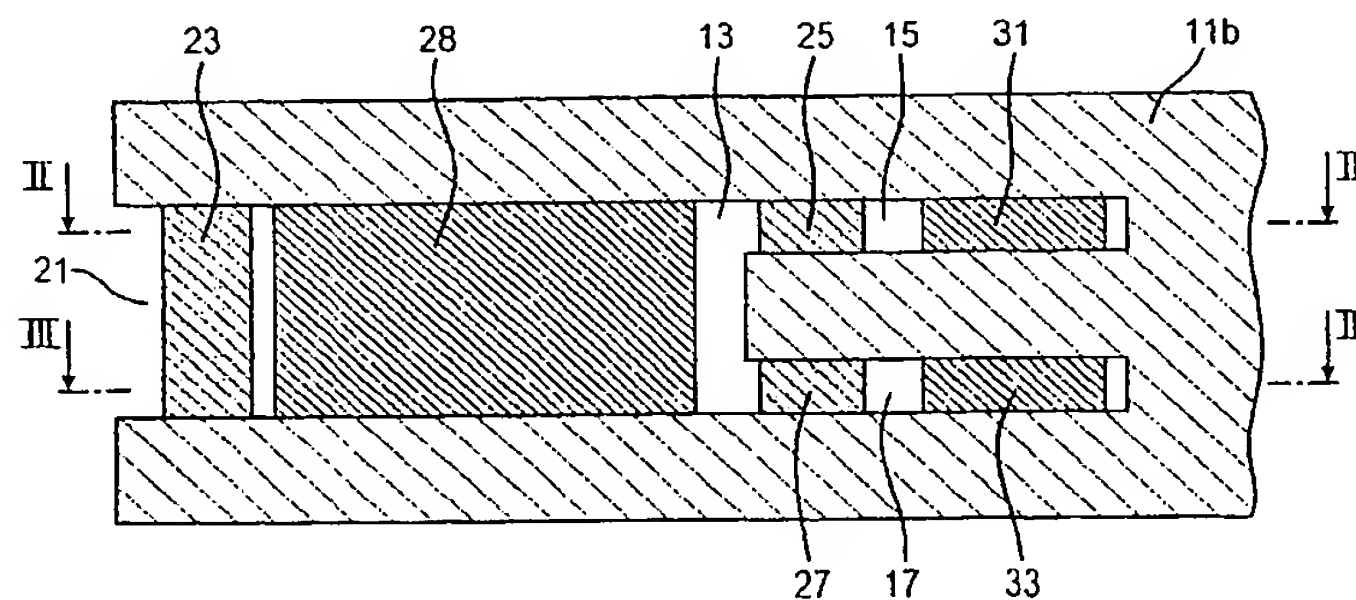
PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/02845 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: G01N 27/419 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02  
20, D-70442 Stuttgart (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/02141
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Juni 2000 (30.06.2000) (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STAHL, Roland  
[DE/DE]; Finkenweg 11, D-71691 Freiberg (DE). BRINZ,  
Thomas [DE/DE]; Vordere Strasse 113, D-73266 Bissin-  
gen (DE). THIEMANN-HANDLER, Sabine [DE/DE];  
Heimstaettenstrasse 29, D-70435 Stuttgart (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
199 30 636.2 2. Juli 1999 (02.07.1999) DE (81) Bestimmungsstaaten (national): CZ, JP, US.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ELECTROCHEMICAL GAS SENSOR AND METHOD FOR DETERMINING GAS COMPONENTS

(54) Bezeichnung: ELEKTROCHEMISCHER GASSENSOR UND VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON GASKOMPO-  
NENTEN

(57) Abstract: The invention relates to an electrochemical gas sensor and to a method for determining the concentration of gas components in a gaseous mixture, in particular the concentration of NO<sub>x</sub> in exhaust gases from internal combustion engines. The gas sensor comprises a first gas measuring chamber (13) which comes into contact with the gas to be measured and two additional gas measuring chambers (15) and (17) which are connected to the first gas measuring chamber (13) via diffusion barriers (25) and (27). The first gas measuring chamber (13) contains a first pump cell, which together with pump electrodes (28, 29) that are located on a fixed electrolyte induce the transport of oxygen into or out of the gas measuring chamber (13). The gas measuring chambers (15, 17) contain additional pump cells, whereby the gas measuring chamber (15) is used to measure the oxygen concentration in the mixture and the gas measuring chamber (17) is used to measure the sum of the oxygen concentration and the concentration of gas components in the gaseous mixture. The pump current which is measured between two pump electrodes (31, 33, 35), located on a fixed electrolyte is used by the two amperometric measuring cells as a measurement variable and by calculating the difference between both pump currents, a measuring signal is obtained which is proportional to the concentration of the gas components to be determined.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein elektrochemischer Gassensor und ein Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von Gas-  
komponenten in einem Gasgemisch, insbesondere von NO<sub>x</sub> in Abgasen von Verbrennungsmotoren vorgeschlagen. Der Gassensor  
umfaßt einen ersten Meßgasraum (13), der mit dem Meßgas in Verbindung steht, und zwei weitere Meßgasräume (15) und (17), die  
mit dem ersten Meßgasraum (13) über Diffusionsbarrieren

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/02845 A1



(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**Veröffentlicht:**

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

(25) und (27) verbunden sind. Der erste Meßgasraum (13) beinhaltet eine erste Pumpzelle, die mit Hilfe von auf einem Festelektrolyten angeordneten Pumpelektroden (28, 29) einen Sauerstofftransport in bzw. aus dem Meßgasraum (13) bewirken. Die Meßgasräume (15, 17) enthalten weitere Pumpzellen, wobei der Meßgasraum (15) der Messung der Sauerstoffkonzentration des Gemisches und der Meßgasraum (17) der Messung der Summe der Sauerstoffkonzentration und der Konzentration der Gaskomponente in Gasmisch dient. Von beiden amperometrischen Meßzellen wird der zwischen zwei auf einem Festelektrolyten angeordneten Pumpelektroden (31, 33, 35) gemessene Pumpstrom als Meßgröße herangezogen und durch Differenzbildung beider Pumpströme ein der Konzentration der zu bestimmenden Gaskomponente proportionales Meßsignal erhalten.

5

10      Elektrochemischer Gassensor und Verfahren zur Bestimmung von  
Gaskomponenten

15      Die Erfindung betrifft einen elektrochemischen Gassensor und ein  
Verfahren zur Bestimmung von Gaskomponenten nach dem Oberbegriff  
der Ansprüche 1 und 10.

Stand der Technik

20      Aus der EP 678 740 A1 ist ein Gassensor der gattungsgemäßen Art  
zur Bestimmung der NO<sub>x</sub>-Konzentration in einem Gasgemisch be-  
kannt, bei dem zwei Meßgasräume mit jeweils einer Pumpzelle in  
einer Schichtebene eines planaren, sauerstoffionenleitenden ke-  
ramischen Trägers hintereinander angeordnet sind. Das Meßgas  
25      strömt über eine erste Diffusionsöffnung in den ersten Meßgas-  
raum ein, in dem eine erste innere Pumpelektrode angeordnet ist.  
Eine äußere Pumpelektrode ist dem Abgasraum direkt ausgesetzt.  
Die erste innere Pumpelektrode und die äußere Pumpelektrode bil-  
den die erste Pumpzelle. Mittels der ersten Pumpzelle wird im  
30      ersten Meßgasraum ein vorbestimmter Sauerstoffpartialdruck durch  
Hinein- oder Herauspumpen von Sauerstoff eingestellt. Eine Kon-  
zentrationzelle (Nernst-Zelle) weist eine Meßelektrode und eine  
mit einer Luftatmosphäre in Verbindung stehende Referenzelek-  
trode auf, wobei die Meßelektrode im ersten Meßgasraum angeord-  
35      net ist. Zur Einstellung eines konstanten Sauerstoffpartial-

drucks im ersten Meßgasraum wird die elektrische Spannung (elektromotorische Kraft) der Konzentrationszelle mittels einer Pumpspannung der ersten Pumpzelle auf einen konstanten Wert eingeregelt. Der erste und der zweite Meßgasraum ist mit einem Verbindungskanal, der eine weitere Diffusionsöffnung darstellt, verbunden, wobei über den Verbindungskanal die auf einen konstanten Sauerstoffpartialdruck eingestellte Atmosphäre in den zweiten Meßraum diffundiert. Im zweiten Meßgasraum ist eine weitere innere Pumpelektrode angeordnet, die mit der im Luftreferenzkanal angeordneten Referenzelektrode zusammenwirkt und die zweite Pumpzelle bildet. Die weitere innere Pumpelektrode ist aus einem Material, beispielsweise aus Rhodium, ausgeführt, das eine Zersetzung von NO zu N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> realisiert. Der an der weiteren inneren Pumpelektrode entstehende, reduzierte Sauerstoff wird in Ionenform über eine angelegte Pumpspannung zur Referenzelektrode gepumpt und dort in die Luftatmosphäre freigesetzt. Da die Atmosphäre im ersten Meßgasraum auf einem konstanten Sauerstoffpartialdruck gehalten wird, ist der Pumpstrom zum Abpumpen des reduzierten Sauerstoffs aus dem zweiten Meßgasraum proportional zur NO<sub>x</sub>-Konzentration.

Der Sensorelementaufbau ist relativ kompliziert und die Meßgenauigkeit ist von vielen Faktoren wie beispielsweise der genauen Einstellung von Meßtemperatur und Sauerstoffpartialdruck abhängig.

#### Vorteile der Erfindung

Der erfindungsgemäße Gassensor und das Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen der Ansprüche 1 und 10 haben den Vorteil, daß sich aufgrund des Sensoraufbaus und des angewandten Meßverfahrens die Konzentration der zu messenden Gaskomponente auf sehr einfachem Wege und trotzdem hinreichend genau ergibt. Der erfindungsgemäße Gassensor besteht im wesentlichen aus einer ersten Pumpzelle und zwei weiteren, ebenfalls nach dem amperome-

trischen Meßprinzip arbeitenden Meßzellen. Da beide amperometrischen Meßzellen nach dem gleichen Meßprinzip betrieben werden, besteht der besondere Vorteil der Erfindung darin, daß man ein der Konzentration der zu bestimmenden Gaskomponenten proportionales Meßsignal durch einfache Differenzbildung der Pumpströme beider amperometrischer Meßzellen mit hoher Genauigkeit erhält.

Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind weitere vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im Hauptanspruch angegebenen Sensorelements möglich. So ermöglicht beispielsweise die räumlich enge Anordnung der beiden elektrochemischen Meßzellen eine einfache und temperaturkompensierte Messung. Des weiteren kann die gemeinsame äußere Pumpelektrode der Meßzellen im direkten Kontakt mit der Umgebungsluft angeordnet werden, dazu ist aber die Integration eines Luftreferenzkanals in das Schichtensystem des Sensorelements nötig. Die auf der Bestimmung von Pumpströmen basierende Messung ermöglicht aber auch die Anordnung der äußeren Pumpelektrode im Meßgasraum und damit den Verzicht auf einen Luftreferenzkanal. Dies vereinfacht den Aufbau des Sensorelements wesentlich und stellt eine große Kostenersparnis dar.

#### Zeichnung

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen Figur 1 einen Querschnitt durch die Großfläche des erfindungsgemäßen Sensorelements, Figur 2 einen Längsschnitt durch das Sensorelement gemäß der Linie II-II in Figur 1, Figur 3 einen Längsschnitt durch das Sensorelement gemäß der Linie III-III in Figur 1 und Figur 4 einen Längsschnitt durch das Sensorelement gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel.

## Ausführungsbeispiele

Die Figuren 1, 2 und 3 zeigen einen prinzipiellen Aufbau einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Mit 10 ist ein planares Sensorelement eines elektrochemischen Gassensors bezeichnet, das beispielsweise eine Mehrzahl von sauerstoffionenleitenden Festelektrolytschichten 11a, 11b, 11c, 11d, 11e und 11f aufweist. Die Festelektrolytschichten 11a-11f werden dabei als keramische Folien ausgeführt und bilden einen planaren keramischen Körper. Die integrierte Form des planaren keramischen Körpers des Sensorelements 10 wird durch Zusammenlaminiieren der mit Funktionsschichten bedruckten keramischen Folien und anschließendem Sintern der laminierten Struktur in an sich bekannter Weise hergestellt. Jede der Festelektrolytschichten 11a-11f ist aus sauerstoffionenleitendem Festelektrolytmaterial, wie beispielsweise stabilisiertem  $ZrO_2$  ausgeführt.

Das Sensorelement 10 beinhaltet einen ersten Meßgasraum 13 und zwei weitere Meßgasräume 15 und 17, wobei alle drei Meßgasräume in derselben Schichtebene ausgebildet sind. Die beiden weiteren Meßgasräume 15, 17 liegen beispielsweise parallel nebeneinander und erstrecken sich ausgehend vom ersten Meßgasraum 13 jeweils kanalförmig. Unabhängig von den Meßgasräumen 13, 15 und 17 ist beispielsweise in einer weiteren Schichtebene ein Luftreferenzkanal 19 angeordnet, der an einem Ende aus dem planaren Körper des Sensorelements 10 herausführt und mit der Luftatmosphäre in Verbindung steht.

Das Sensorelement 10 hat ferner eine Gaseintrittsöffnung 21, die das Meßgas in den ersten Meßgasraum 13 leitet. Die Gaseintrittsöffnung 21 ist beispielsweise in derselben Schicht wie die Meßgasräume 13, 15 und 17 angeordnet. Am Eingang zum ersten Meßgasraum 13 ist hinter der Gaseintrittsöffnung 21 in Diffusionsrichtung des Meßgases eine erste Diffusionsbarriere 23 beispielsweise aus porösem keramischem Material ausgebildet. Zwi-



schen den Meßgasräumen 13 und 15 sowie zwischen den Meßgasräumen 13 und 17 befindet sich in Diffusionsrichtung des Meßgases je eine weitere Diffusionsbarriere 25 und 27.

5 Im ersten Meßgasraum 13 ist eine erste innere Elektrode 28 angeordnet. An der äußeren, dem Meßgas unmittelbar zugewandten Seite der Festelektrolytschicht 11a befindet sich eine äußere Elektrode 29, die mit einer nicht dargestellten porösen Schutzschicht bedeckt sein kann. Im zweiten und dritten Meßgasraum 15 und 17  
10 befindet sich je eine weitere innere Elektrode 31 und 33. Die dazugehörige gemeinsame äußere Elektrode 35 befindet sich im Luftreferenzkanal 19.

Um zu gewährleisten, daß an den Elektroden in den Meßgasräumen  
15 13 und 15 keine Zersetzung von Gaskomponenten auftritt, bestehen die dort angeordneten Elektroden 28 und 31 beispielsweise aus einer Gold/Platin-Legierung. Im Meßgasraum 17 wird dagegen als Elektrode 33 ein Material verwendet, das beispielsweise die katalytische Zersetzung von  $\text{NO}_x$  in Sauerstoff und Stickstoff bewerkstelligen kann. Hierfür eignet sich beispielsweise Rhodium  
20 oder eine Platin/Rhodium-Legierung. Die äußeren Elektroden 29, 35 bestehen aus einem katalytisch aktiven Material, beispielsweise aus Platin. Das Elektrodenmaterial für alle Elektroden wird dabei in an sich bekannter Weise als Cermet eingesetzt, um  
25 mit den keramischen Folien zu versintern.

In den keramischen Grundkörper des Sensorelements 10 ist ferner zwischen zwei hier nicht dargestellten elektrischen Isolations-  
30 schichten ein Widerstandsheizer 39 eingebettet. Der Widerstandsheizer dient dem Aufheizen des Sensorelements 10 auf die notwendige Betriebstemperatur. Dabei liegt an den räumlich eng benachbarten Elektroden 28, 29, 31, 33 und 35 im wesentlichen die gleiche Temperatur vor.

Betriebsweise als NO<sub>x</sub>-Sensor

Bei der Verwendung des Sensorelements 10 als NO<sub>x</sub>-Sensor werden die äußere Elektrode 29 und die erste innere Elektrode 28 als Pumpelektroden einer ersten Pumpzelle betrieben. An diesen Elektroden wird ein Pumpstrom erzeugt, mittels dem im ersten Meßgasraum 13 durch Zu- oder Abpumpen von Sauerstoff ein konstanter Sauerstoffpartialdruck (beispielweise 1000 ppm) eingestellt wird. Die auf einen konstanten Sauerstoffpartialdruck eingestellte Meßatmosphäre im Meßgasraum 13 gelangt nun über die Diffusionsbarrieren 25 und 27 in die Meßgasräume 15 und 17. Im zweiten Meßgasraum 15 befindet sich die zweite innere Elektrode 31, die zusammen mit der Referenzelektrode 35 als zweite Pumpzelle betrieben wird. Diese Pumpzelle dient der Kontrolle des in Meßgasraum 13 eingestellten Sauerstoffpartialdrucks. Dabei wird die an den Elektroden 28 und 29 anliegende Pumpspannung derart geregelt, daß an der zweiten Pumpzelle ein konstanter Pumpstrom auftritt. Bei einem mageren Meßgas ( $\lambda > 1$ ) wird von der ersten Pumpzelle Sauerstoff aus dem ersten Meßgasraum 13 herausgepumpt, bei einem fetten Meßgas ( $\lambda < 1$ ) wird dagegen Sauerstoff in den ersten Meßgasraum hineingepumpt. Durch die Wahl des entsprechenden Sauerstoffpartialdrucks bzw. des Elektrodenmaterials wird sichergestellt, daß kein aus dem katalytischen Zerfall von NO<sub>x</sub> resultierender Sauerstoff an den Elektroden 28 und 31 abgepumpt wird.

In Meßgasraum 17 ist die dritte innere Elektrode 33 angeordnet, die zusammen mit der Referenzelektrode 35 ebenfalls als Pumpzelle betrieben wird. Dabei wirkt aufgrund des katalytischen Materials die dritte innere Elektrode 33 als NO<sub>x</sub>-sensitive Elektrode, an der NO<sub>x</sub> gemäß der Reaktion  $\text{NO}_x \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{x}{2} \text{O}_2$  zersetzt wird. Der dabei auftretende Pumpstrom stellt ein Maß für die Summe aus freiem und durch katalytische Zersetzung von NO<sub>x</sub> abgepumptem Sauerstoff dar. Durch einfache Differenzbildung der



in den Meßgasräumen 15 und 17 an den Pumpzellen meßbaren Grenzströme erhält man ein der  $\text{NO}_x$ -Konzentration proportionales Meßsignal.

5 Sollten bei dem oben beschriebenen Gassensor Ausgleichsströme zwischen den äußeren Elektroden 29, 35 auftreten, so müssen die entsprechenden Festelektrolytschichten durch die Einarbeitung entsprechender isolierender Zwischenschichten elektrisch unterbrochen werden. In diesem Fall können die inneren Elektroden 28,  
10 31 und 33 zu einer durchgehenden Elektrode zusammengefaßt, d.h. über einen gemeinsamen Anschlußkontakt betrieben werden.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung besteht darin, die äußere Elektrode 35 nicht, wie in Figur 2 und 3 dargestellt, im  
15 Luftreferenzkanal 19 anzuordnen, sondern direkt auf der Festelektrolytschicht 11a des Sensorelements gemäß Figur 4, so daß die Elektrode 35 ebenfalls dem Meßgas ausgesetzt ist. Damit erübrigt sich die Einarbeitung des Luftreferenzkanals 19 in das Schichtsystem und der Aufbau des Sensorelements vereinfacht sich  
20 wesentlich.

5

10

## Ansprüche

15

20

25

1. Elektrochemischer Gassensor zur Bestimmung der Konzentration von Gaskomponenten in Gasgemischen, insbesondere von NO<sub>x</sub> in Abgasen von Verbrennungsmotoren, mit einer Pumpzelle und mit zwei weiteren elektrochemischen Zellen, wobei die Pumpzelle einen Sauerstofftransport in einen ersten Meßgasraum hinein bzw. heraus bewirkt und wobei das Meßsignal mindestens einer der beiden weiteren elektrochemischen Zellen zur Bestimmung der Konzentration der Gaskomponente herangezogen wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die beiden weiteren elektrochemischen Zellen jeweils amperometrische Meßzellen sind, wobei eine der beiden Meßzellen nur freien Sauerstoff und die andere Meßzelle freien Sauerstoff sowie den aus der Zersetzung der Gaskomponente resultierenden Sauerstoff pumpt.

30

2. Gassensor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die beiden amperometrischen Meßzellen in einer Schichtebene eines Sensorkörpers (10) durch eine im wesentlichen gleiche Diffusionsstrecke vom ersten Meßgasraum (13) entfernt angeordnet sind und daß jeder amperometrischen Meßzelle jeweils ein weiterer Meßgasraum (15, 17) zugeordnet ist.

35

3. Gassensor nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die weiteren Meßgasräume (15, 17) in einer Schichtebene parallel nebeneinander angeordnet sind.

5 4. Gassensor nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der erste Meßgasraum (13) mit den beiden weiteren Meßgasräumen (15, 17) über mindestens je eine Diffusionsbarriere (25, 27) verbunden ist, über welche das Gasgemisch vom ersten Meßgasraum (13) in die anderen beiden Meßgasräume (15, 17) diffundiert.

10 5. Gassensor nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der erste Meßgasraum (13) mit der äußeren Meßgasatmosphäre über mindestens eine Diffusionsbarriere (23) verbunden ist, über welche das Gasgemisch der Meßgasatmosphäre in den ersten Meßgasraum  
15 (13) diffundiert.

6. Gassensor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die beiden weiteren amperometrischen Meßzellen jeweils auf einem Festelektrolyten angeordnete innere und äußere Pumpelektroden  
20 (31, 33, 35) aufweisen, und daß die inneren Pumpelektroden (31, 33) im jeweiligen Meßgasraum (15, 17) angeordnet sind.

7. Gassensor nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die äußere Pumpelektrode (35) der weiteren amperometrischen Meßzellen (15, 17) über einen Luftreferenzkanal (19) in direktem Kon-  
25 takt zu einer Luftatmosphäre steht.

8. Gassensor nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die äußere Pumpelektrode (35) der weiteren amperometrischen Meßzellen (15, 17) in direktem Kontakt zur Meßgasatmosphäre steht.  
30

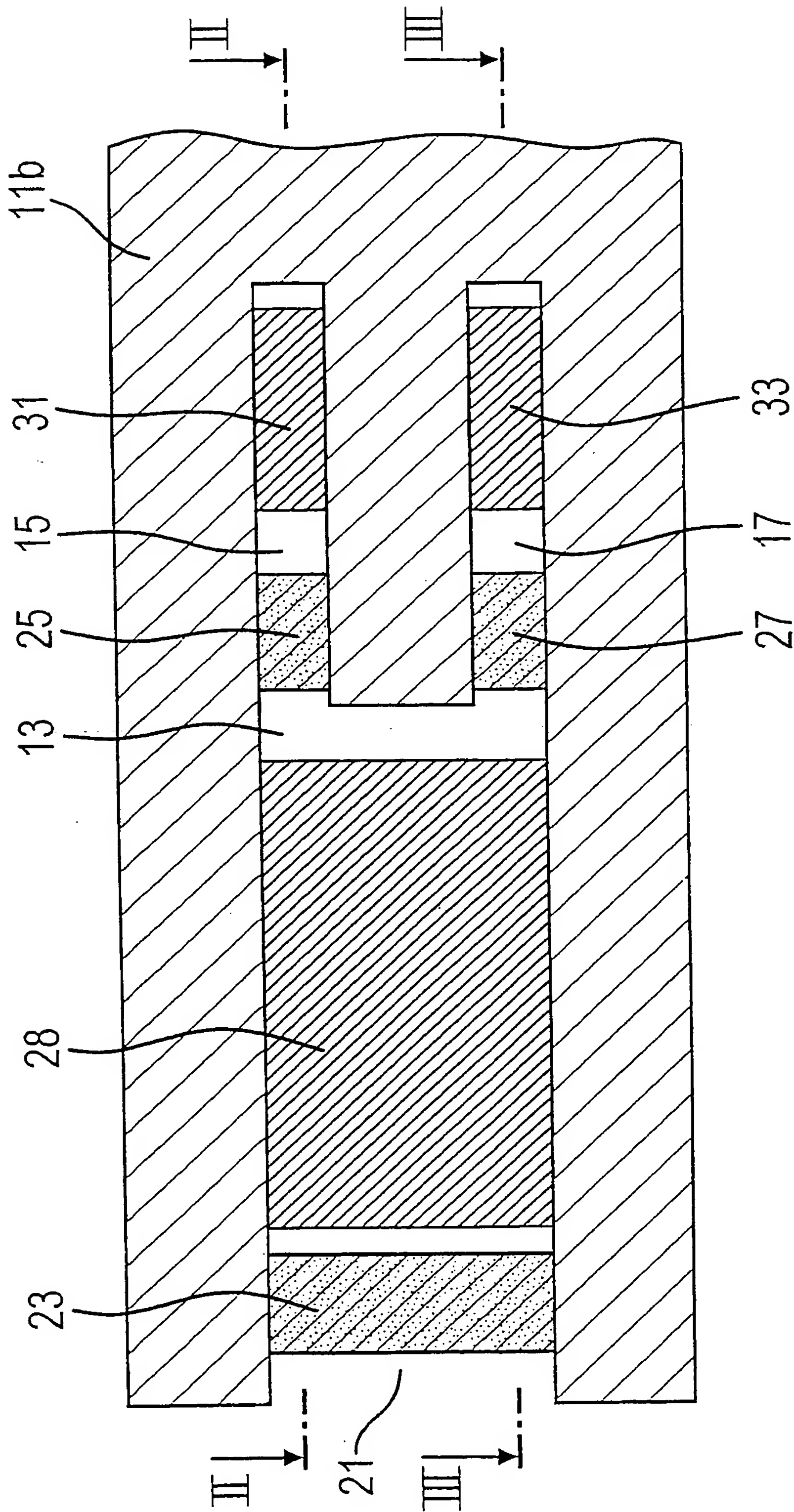
9. Gassensor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß beide weiteren amperometrischen Meßzellen räumlich so angeordnet sind, daß in beiden vergleichbare Temperaturbedingungen herr-  
35 schen.

10. Verfahren zur Bestimmung von Gaskomponenten in Gasgemischen  
mittels eines elektrochemischen Gassensors nach mindestens einem  
der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die  
5 beiden weiteren elektrochemischen Zellen als amperometrische  
Meßzellen betrieben werden und daß die eine der beiden weiteren  
Meßzellen der Messung der Sauerstoffkonzentration des Gasgemis-  
ches und die andere der beiden weiteren amperometrischen Meß-  
zellen der Messung der Summe aus Sauerstoffkonzentration und  
10 Konzentration der zu messenden Gaskomponente im Gasgemisch  
dient.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das  
Meßsignal durch eine Differenz der Signale der beiden weiteren  
15 amperometrischen Meßzellen gebildet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß  
die beiden weiteren amperometrischen Meßzellen den Grenzstrom  
als Meßsignal heranziehen.

FIG. 1



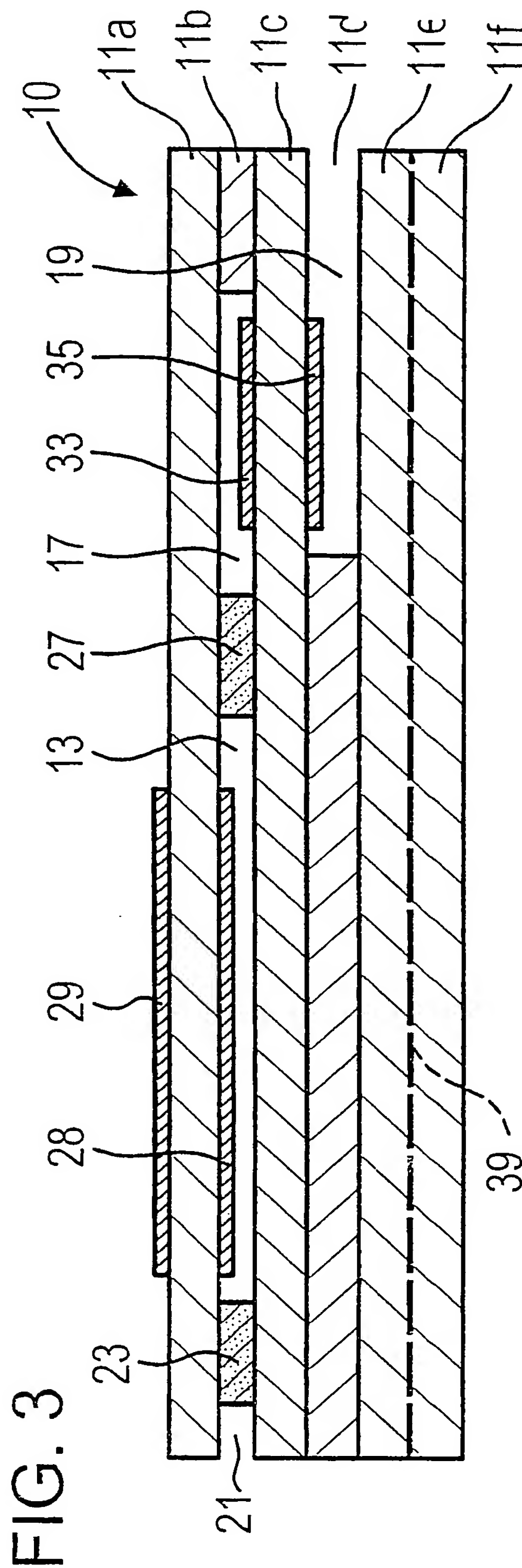
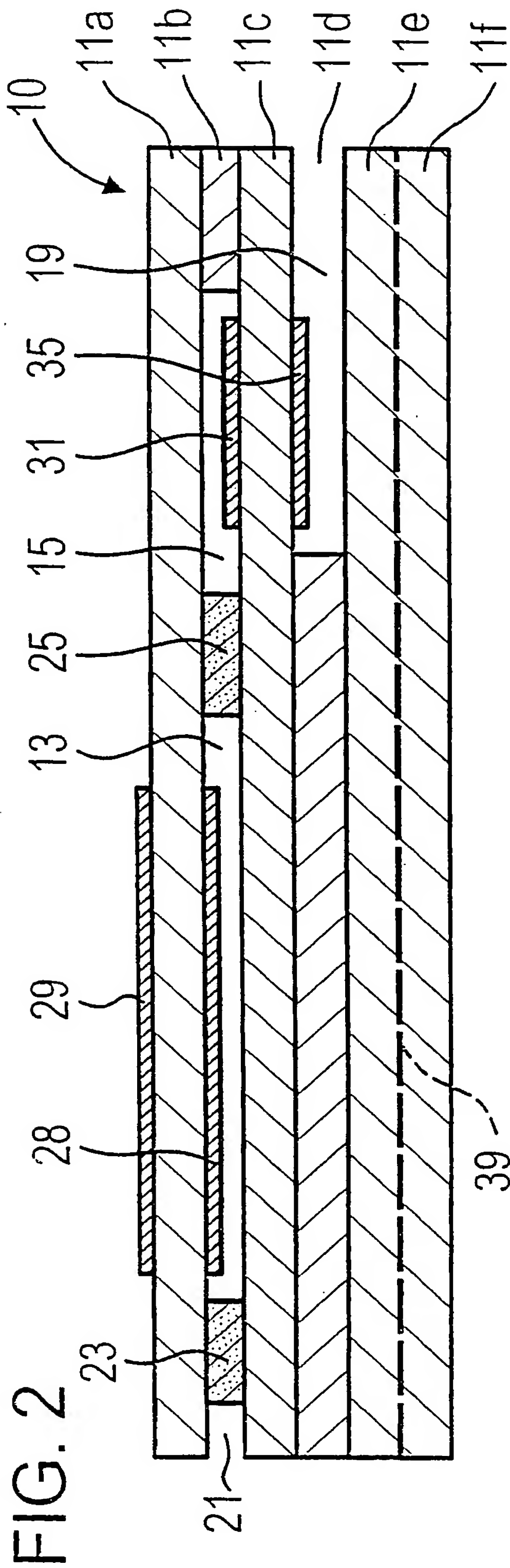
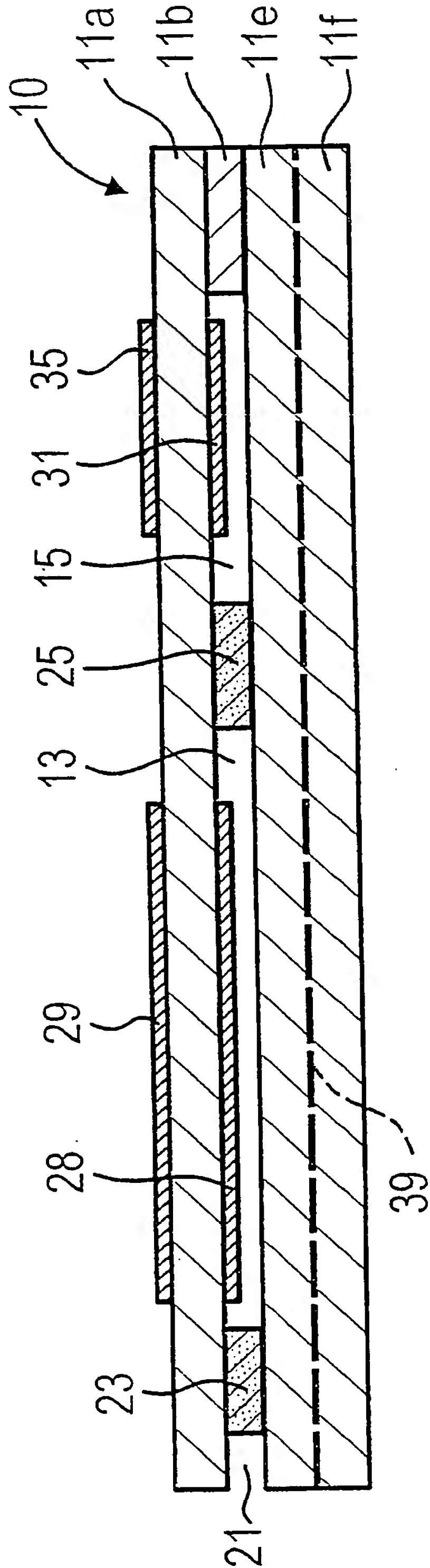




FIG. 4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
PCT/DE 00/02141

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 G01N27/419

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 678 740 A (NGK INSULATORS LTD) 25 October 1995 (1995-10-25) cited in the application abstract column 11, line 39 -column 13, line 40; figure 2 ---	1-12
A	WO 94 02845 A (US GOVERNMENT ;UNIV NORTH CAROLINA (US)) 3 February 1994 (1994-02-03) abstract page 8, line 3 - line 22 ---	1-12
A	US 5 322 601 A (LIU JUN ET AL) 21 June 1994 (1994-06-21) abstract column 3, line 14 -column 4, line 42; figure 3 -----	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 December 2000

Date of mailing of the international search report

11/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kempf, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...ormation on patent family members

Intern al Application No

PCT/DE 00/02141

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0678740	A	25-10-1995	JP 2885336 B	19-04-1999
			JP 8271476 A	18-10-1996
			EP 1001262 A	17-05-2000
			JP 11094794 A	09-04-1999
			US 5939615 A	17-08-1999
			US 6076393 A	20-06-2000
			US 5672811 A	30-09-1997
			US 5866799 A	02-02-1999
WO 9402845	A	03-02-1994	AU 4685893 A	14-02-1994
			US 5603820 A	18-02-1997
US 5322601	A	21-06-1994	DE 4112302 A	22-10-1992
			JP 5107225 A	27-04-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/DE 00/02141

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 G01N27/419

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 678 740 A (NGK INSULATORS LTD) 25. Oktober 1995 (1995-10-25) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Spalte 11, Zeile 39 -Spalte 13, Zeile 40; Abbildung 2	1-12
A	WO 94 02845 A (US GOVERNMENT ;UNIV NORTH CAROLINA (US)) 3. Februar 1994 (1994-02-03) Zusammenfassung Seite 8, Zeile 3 - Zeile 22	1-12
A	US 5 322 601 A (LIU JUN ET AL) 21. Juni 1994 (1994-06-21) Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 14 -Spalte 4, Zeile 42; Abbildung 3	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kempf, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/02141

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0678740 A	25-10-1995	JP 2885336 B	19-04-1999
		JP 8271476 A	18-10-1996
		EP 1001262 A	17-05-2000
		JP 11094794 A	09-04-1999
		US 5939615 A	17-08-1999
		US 6076393 A	20-06-2000
		US 5672811 A	30-09-1997
		US 5866799 A	02-02-1999
WO 9402845 A	03-02-1994	AU 4685893 A	14-02-1994
		US 5603820 A	18-02-1997
US 5322601 A	21-06-1994	DE 4112302 A	22-10-1992
		JP 5107225 A	27-04-1993

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**